

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 44 05 411 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 04 B 35/49  
C 04 B 35/46  
C 04 B 35/00  
C 01 G 25/02

(2) BA  
DE 44 05 411 C 1

21 Aktenzeichen: P 44 05 411.4-45  
22 Anmeldetag: 21. 2. 94  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 1. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133  
Karlsruhe, DE

72 Erfinder:  
Zimmermann-Chopin, Rainer, Dr., 76287  
Rheinstetten, DE; Maban, Michael, 76137 Karlsruhe,  
DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 50 28 455  
EP 3 38 799 A1  
J. Am. Ceram. Soc. 74(12), 2996-2999, (1991);  
J. Non Crystalline Solids 100 (1988) 16-30;  
J. Non Crystalline Solids 100 (1988) 316-320;  
J. Non Crystalline Solids 86 (1986) 231-240;

54 Verfahren zur Herstellung eines Sols für die Produktion einer PZT-oder einer PMNT-Keramik

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sols für die Produktion einer die Metalle Blei, Zirkonium und Titan (PZT-Keramik) oder einer die Metalle Blei, Magnesium, Niob und Titan enthaltenden Keramik (PMNT-Keramik), bei dem  
a) mit einem wasserfreien organischen Lösungsmittel eine Lösung hergestellt wird, die die Metall-Alkoholate mit Ausnahme von Blei-Alkoholaten enthält,  
b) die Alkoholate durch Zugabe von Acetylaceton (AcAc) stabilisiert werden,  
c) der Lösung ein kristallwasserhaltiges Bleisalz zugegeben wird, wobei  
d) die Konzentrationsverhältnisse der Alkoholate und des Bleisalzes in der Lösung so gewählt werden, daß aus dem Sol eine PZT-Keramik mit der Zusammensetzung  $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$  mit x im Bereich von 0,3 bis 0,6 oder eine PMNT-Keramik mit der Zusammensetzung  $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  mit x im Bereich zwischen 0,6 und 1 mit y jeweils  $1-x$  hergestellt wird.  
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung eines Sols für die Herstellung einer PMT- und einer PMNT-Keramik anzugeben.

DE 44 05 411 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sols gemäß dem ersten Patentanspruch.

Wegen ihrer hohen piezoelektrischen Koeffizienten finden PZT-Keramikwerkstoffe auf der Basis von Blei, Zirkonium und Titan und PMNT-Keramikwerkstoffe auf der Basis von Blei, Magnesium, Niob und Titan weite Verwendung. Zur Herstellung wird in zunehmendem Maße die Sol/Gel-Technik angewendet, da sie erhebliche verfahrenstechnische Vorteile gegenüber anderen Verfahren wie Pulvertechnologie etc. bietet.

In der US-5,028,455 ist ein Verfahren zur Herstellung von PZT- und davon abgeleiteten Keramiken beschrieben. Gemäß diesem Verfahren werden Alkoholate von Titan und Zirkonium jeweils in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und die Lösungen dann vereinigt. Die Komponente Blei wird als Bleitetraacetat in Eisessig als Lösungsmittel eingesetzt. Die vereinigte Lösung der Alkoholate und die Lösung des Bleitetraacetats werden zu einem PZT-Sol gemischt und aus diesem Sol in üblicher Weise ein Gel und schließlich die Keramik hergestellt. Das bei der Umwandlung des Sols in das Gel auftretende Problem, daß die Hydrolysegeschwindigkeit der einzelnen metallorganischen Verbindungen verschieden ist, wird dadurch gelöst, daß für jede metallorganische Verbindung ein entsprechendes Lösungsmittel und eine entsprechende Verdünnung eingesetzt wird, so daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschieden schnell hydrolysierenden Verbindungen auf ein gleiches Niveau verlangsamt werden.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Solherstellung einschließlich der Verdampfung der Lösungsmittel unter Inertatmosphäre und unter Ausschluß von Wasserdampf erfolgen muß. Demgemäß muß auch das wasserfreie Blei(IV)-Acetat verwendet und unter Inertatmosphäre in Eisessig gelöst werden. Dadurch wird das Verfahren aufwendig und erfordert einen hohen apparativen Aufwand.

Ein weiteres Verfahren, Sole aus verschiedenen metallorganischen Verbindungen herzustellen, geht aus der Veröffentlichung "Synthesis and Dielectric Properties of Solution Sol-Gel-Derived  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  Ceramics" von P. Ravindranathan, S. Komameni, A. S. Bhalla und R. Roy in J. Am. Ceram. Soc. 74(12) 2996-99 (1991) hervor. Bei diesem Verfahren muß in einem ersten Prozeßschritt kristallwasserhaltiges Pb(II)-Acetat dehydratisiert werden. Das gesamte Verfahren muß unter strengem Wasserausschluß und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Wie erwähnt, sind die Hydrolysegeschwindigkeiten von Solen aus Metallalkoholaten im allgemeinen verschieden. Dies stellt dann ein Problem dar, wenn aus einem Sol, das mehrere metallorganische Verbindungen enthält, ein homogenes Gel dargestellt werden soll.

Aus der Veröffentlichung "Precursors for Sol-Gel Preparations" von M. Guglielmi und G. Carturan in Journal of Non Crystalline Solids 100 (1988) 16-30 sind eine Reihe von Methoden bekannt, mit deren Hilfe dieses Problem gelöst werden kann. Gemäß Abschnitt 2.2.4 können (i) Lösungen der verschiedenen metallorganischen Komponenten in entsprechend gestaffelter zeitlicher Reihenfolge hydrolysiert werden, (ii) die Hydrolysegeschwindigkeiten (wie bei dem aus der zitierten US-Patentschrift bekannten Verfahren) einander angeglichen werden, (iii) die metallorganischen Komponenten entsprechend ihrer Hydrolysegeschwindigkeit gewählt

werden oder (iv) es werden doppelte Alkoholate eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von schnell reagierenden metallorganischen Verbindungen durch Zusatz eines chelatisierenden organischen Liganden wie Glykol, einer organischen Säure oder  $\beta$ -Diketonen herabgesetzt wird.

In der Veröffentlichung wird unter anderem die Wirkung des  $\beta$ -Diketons Acetylaceton in Solen mit Metallalkoholaten eingehend beschrieben. Acetylaceton dient zur Stabilisierung der Alkoholate von Titan, Zirkonium und Aluminium und macht diese unempfindlicher gegen Hydrolyse.

Aus der Veröffentlichung "A Low Temperature Synthesis of Zirconium Oxide Coating using Chelating Agents" von K. Yamada, T. Y. Chow, T. Horihata und M. Nagata in Journal of Non Crystalline Solids 100 (1988) 316-320 ist die Herstellung eines Zirkoniumtetrabutylalkoholat-Sols bekannt. Dieses Alkoholat wird in Isopropanol gelöst und mit Ethylacetoacetat (EAcAc) oder Acetylaceton (AcAc) stabilisiert. Aus einer Tabelle geht hervor, daß aus einer mit 10 mmol AcAc oder EAcAc stabilisierten Lösung des Alkoholats (10 mmol) bei Zugabe von 10 mmol (AcAc) bzw. bis zu 28 mmol Wasser keine Ausfällung eintritt.

Die Herstellung eines mit AcAc stabilisierten Sols aus einem Zirkoniumalkoholat ist weiterhin in der Veröffentlichung "Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alkoxide" von J. C. Debsikdar in Journal of Non crystalline Solids 86 (1986) 231-240 beschrieben. Hier wird dem Sol außer AcAc noch Salpetersäure zugesetzt.

Die Herstellung von PZT-Keramiken wird in der EP 0 338 799 A1 beschrieben. Hierbei werden die kolloidal gelösten Sole aus den hydratisierten Oxiden von Zirkonium und Titan mit einer wäßrigen Bleisalz Lösung gemischt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung eines Sols für die Herstellung einer PMT- und einer PMNT-Keramik anzugeben. Das Verfahren soll in normaler Luftatmosphäre durchführbar sein. Anstelle von wasserfreien Bleiverbindungen sollen die billigeren und kommerziell erhältlichen kristallwasserhaltigen Bleiverbindungen eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird durch das im ersten Patentanspruch beschriebene Verfahren gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens sind im Unteranspruch angegeben.

Der wesentliche Unterschied des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der EP 0 338 799 A1 besteht darin, daß nicht die Sole, sondern Lösungen von Titan- und Zirkoniumalkoholaten (PMT-Keramik) oder von Magnesium-, Niob- und Titanalkoholaten (PMNT-Keramik) miteinander gemischt werden. Erst danach wird durch Zugabe von Wasser ein Sol hergestellt. In den Lösungen liegen die Metallverbindungen in molekularer - und nicht, wie bei einem Sol, in kolloidaler - Verteilung vor. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird daher ein homogeneres Gel erhalten.

Es ist aus einigen der zitierten Veröffentlichungen zwar bekannt, daß Sole aus Titan- oder Zirkoniumalkoholaten durch Acetylaceton in der Weise stabilisiert werden können, daß durch Zugabe einer begrenzten Menge Wasser keine Ausfällung erfolgt. Diese Veröffentlichungen beziehen sich auf Sole, die nur ein einziges Metallalkoholat enthalten. Es erscheint überraschend, daß in einer die Alkoholate von Titan und Zirkonium

3  
nium enthaltenden Lösung (PMT-Keramik) oder in einer die Alkoholate von Magnesium, Niob und Titan enthaltenden Lösung (PMNT-Keramik) eine weitere Komponente, die Bleiverbindung, nicht in wasserfreier Form, sondern in fester, kristallwasserhaltiger Form eingesetzt werden kann und daß sich zudem die Solherstellung in normaler Luftatmosphäre durchführen läßt, wenn die Lösung der Alkoholate durch Acetylaceton stabilisiert wird.

Als Titan- und Zirkoniumalkoholate können die in der Literatur genannten Alkoholate verwendet werden; vorzugsweise werden für Titan und Zirkonium die n-Propylate und für Magnesium und Niob die Ethanolate eingesetzt. Die Stabilisierung der Alkoholate mit AcAc erfolgt am besten unter Rühren bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur, etwa bei 60°C. Danach kann Pb(II)Acetat-Trihydrat in kleinen Portionen in die heiße Lösung eingerührt werden. Es ist zweckmäßig, die Temperatur oberhalb von 75°C zu halten, da dabei das Pb(II)Acetat-Trihydrat schmilzt und deshalb sehr schnell in Lösung geht. In gleicher Weise kann basisches Pb(II)acetat eingesetzt werden. Eine Schutzgasatmosphäre ist nicht erforderlich.

Als Lösungsmittel können beispielsweise n-Propanol, Dimethylformamid (DMF) oder Ethylenglykol verwendet werden. Die beiden letztgenannten Lösungsmittel weisen einen höheren Siedepunkt auf und verlangsamen die Gelbildung. Um die intermediäre Bildung schwerlöslicher Glykolate des Titans und Zirkoniums zu verhindern, darf die Zugabe von Glykol erst erfolgen, nachdem das stabilisierte Sol durch Kristallwasser der Pb-Komponente oder durch Hydrolysewasser hinreichend vorhydrolysiert ist.

Der Gehalt von AcAc im stabilisierten Sol beeinflusst unter anderem die Stockzeit des Sols. Bei einem molaren Verhältnis AcAc/PZT von 0,25 liegen die Stockzeiten im Bereich von einigen Minuten. Höhere Stockzeiten (bis zu einigen Tagen) werden mit einem molaren Verhältnis AcAc/PZT von 0,5 oder höher erreicht.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1: Synthese einer PZT-Keramik mit der Zusammensetzung $[\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})]\text{O}_3$

Zur Synthese der PZT-Precursoren für den Sol/Gel-Prozeß werden in einem Becherglas die Alkoxide  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$  (Zirkonium-n-propoxid als 70%ige Lösung in n-Propanol, 0,52 mol) und  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  (Titan-n-propoxid, 0,48 mol) vorgelegt, mit einem heizbaren Magnetrührer auf 80°C erhitzt und unter ständigem Rühren mit AcAc (Acetylaceton, 0,5 mol) versetzt. Darauf fügt man 6 mol N,N-Dimethylformamid (DMF) hinzu.

Nach einer Reaktionsdauer von 30 min wird portionsweise 1 mol Blei(II)-acetat-Trihydrat  $[\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  zugegeben und für 1 Stunde bei 80°C gerührt. Zur Hydrolyse versetzt man diese Lösung dann mit 12 mol destilliertem Wasser. Das Einsetzen der Hydrolysereaktion kann durch eine zunehmende Farbvertiefung nach braun verfolgt werden. Nach etwa einer Stunde Reaktionsdauer wird die Lösung bei etwa 110°C eingeeengt und schließlich durch Trocknung für 48 Stunden bei 80°C und für 72 Stunden bei 180°C zu einem Gelpulver umgesetzt.

#### Beispiel 2: Synthese einer PMNT-Keramik mit der Zusammensetzung $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,9}\text{Ti}_{0,1}]\text{O}_3$

Zur Synthese der PMNT-Precursoren für den Sol/Gel-Prozeß wird in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler festes  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  (Magnesiummethanolat, 0,2 mol) in 2-Methoxyethanol (2-MOE) gelöst. Nach Erwärmung auf 60°C wird dann  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  (Niobethanolat, 0,6 mol) und anschließend  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  (Titan-n-propoxid, 0,1 mol) hinzugegeben. Danach wird AcAc (0,6 mol) hinzugefügt. Die Lösung wird für 30 min bei ca. 80°C unter Rückfluß gehalten.

Danach gibt man eine Aufschlämmung von 1/3 mol basischem Bleiacetat  $[\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2]$  in 2-MOE zu der klaren Lösung hinzu und erhöht die Temperatur auf 125°C bis 130°C. Nachdem sich das Bleihydroxyacetat vollständig gelöst hat, wird die Lösung noch weitere drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird durch Zugabe von 12 mol Wasser hydrolysiert. Die Lösung wird bei etwa 110°C bis zur Gelierung eingeeengt und schließlich durch Trocknung für 48 Stunden bei 80°C und für 72 Stunden bei 180°C zu einem Gelpulver umgesetzt.

Das Gelpulver wird daraufhin aufgemahlen. Zur Zersetzung der organischen Bestandteile und zur Keramisierung kann das Pulver an Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min bei 760°C für 2 Stunden calciniert werden.

#### Beispiel 3: Synthese einer PMNT-Keramik mit der Zusammensetzung $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,9}\text{Ti}_{0,1}]\text{O}_3$

Zur Synthese der PMNT-Precursoren für den Sol/Gel-Prozeß wird in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler festes  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  (Magnesiummethanolat, 0,2 mol) in 2-Methoxyethanol (2-MOE) gelöst. Nach Erwärmung auf 60°C wird dann  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  (Niobethanolat, 0,6 mol) und anschließend  $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$  (Titan-n-propoxid, 0,1 mol) hinzugegeben. Danach wird AcAc (0,6 mol) und Dimethylformamid (6 mol) hinzugefügt. Die Lösung wird für 30 min bei ca. 80°C unter Rückfluß gehalten.

Danach gibt man eine Lösung von 1 mol Bleiacetat-Trihydrat  $[\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  in Isopropanol zu der klaren Lösung hinzu und erhöht die Temperatur auf 125°C bis 130°C. Die Lösung wird noch weitere drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird durch Zugabe von 12 mol Wasser hydrolysiert. Die Lösung wird bei etwa 110°C bis zur Gelierung eingeeengt und schließlich durch Trocknung für 48 Stunden bei 80°C und für 72 Stunden bei 180°C zu einem Gelpulver umgesetzt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sols für die Produktion einer die Metalle Blei, Zirkonium und Titan (PZT-Keramik) oder einer die Metalle Blei, Magnesium, Niob und Titan enthaltenden Keramik (PMNT-Keramik), bei dem

- a) mit einem wasserfreien organischen Lösungsmittel eine Lösung hergestellt wird, die die Metall-Alkoholate mit Ausnahme von Blei-Alkoholaten enthält,
- b) die Alkoholate durch Zugabe von Acetylaceton (AcAc) stabilisiert werden,
- c) der Lösung ein kristallwasserhaltiges Bleisalz zugegeben wird, wobei
- d) die Konzentrationsverhältnisse der Alkoholate und des Bleisalzes in der Lösung so gewählt werden, daß aus dem Sol eine PZT-Keramik mit der Zusammensetzung  $[\text{Pb}(\text{ZrxTiy})]\text{O}_3$  mit x im Bereich von 0,3 bis 0,6

oder eine PMNT-Keramik mit der Zusammensetzung  $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  mit  $x$  im Bereich zwischen 0,6 und 1 mit  $y$  jeweils  $1-x$  hergestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit  $\text{Pb(II)acetat-Trihydrat}$  oder basischem  $\text{Pb(II)acetat}$  als Bleisalz. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65